

PRODUCTION OF ALIPHATIC POLYESTER**Publication number:** JP5070574**Publication date:** 1993-03-23**Inventor:** TAKIYAMA EIICHIRO; SEKI SHIGEKATSU;
HOSOGANE TADAYUKI**Applicant:** SHOWA HIGHPOLYMER**Classification:****- International:** C08G63/16; C08G63/82; C08G63/85; C08G63/00;
(IPC1-7): C08G63/16; C08G63/85**- European:****Application number:** JP19910230232 19910910**Priority number(s):** JP19910230232 19910910**Report a data error here****Abstract of JP5070574**

PURPOSE: To produce an aliph. polyester having a high m.p. and strengths sufficient for practical use with an extremely small amt. of a catalyst used. **CONSTITUTION:** An aliph. polyester having a softening point of at least 70 deg.C and a number-average mol. wt. of at least 10,000 is produced by esterifying 1,4-butanediol with a dicarboxylic acid component consisting of 50-100mol% succinic acid and 50-0mol% dicarboxylic acid selected from the group consisting of adipic, sebacic, and lauric acids and eliminating the glycol molecules in the presence thereof of 0.0001-0.1 pt.wt. (based on 100 pts.wt. the polyester) titanium (oxy) acetylacetonate as a catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-70574

(43) 公開日 平成5年(1993)3月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/85	NMW	7211-4 J		
63/16	NNE	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-230232

(22) 出願日 平成3年(1991)9月10日

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社
東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 滝山 栄一郎

神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

(72) 発明者 関 重勝

群馬県高崎市元島名町687

(72) 発明者 細金 忠幸

神奈川県横浜市泉区中田町170-74

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 1,4-ブタンジオールと、50～100モル%のコハク酸および50～0モル%のアジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸とをエステル化し、次いで脱グリコール反応させて軟化点70℃以上且つ数平均分子量10,000以上の脂肪族ポリエステルを製造するに際して、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、触媒として0.0001～0.1重量部のチタン(オキシ)アセチルアセトネートを用いる。

【効果】 実用上十分な強度を有し且つ融点が高く、用いる触媒が非常に少ない脂肪族ポリエステルが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1,4-ブタンジオールと、50～100モル%のコハク酸および50～100モル%のアジピン酸、セバシン酸およびドデカン酸から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸とをエステル化し、次いで脱グリコール反応させて融点70℃以上且つ数平均分子量10,000以上の脂肪族ポリエステルを製造するに際して、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、触媒として0.0001～0.1重量部のチタン（オキシ）アセチルアセトネートを用いることを特徴とする、脂肪族ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実用上十分な強度を有し且つ融点が高く、用いる触媒が非常に少ない脂肪族ポリエステルを製造するための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】脂肪族飽和ポリエステルは融点が低く、たとえ数平均分子量が10,000以上の高分子領域にあった場合でも、飽和芳香族構造を含むポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートのように実用上十分な機械的物性を示さないため、今迄実用性がないものとされていた。実際、フィルム形成性がある場合でも、製造されたフィルムは、引裂き強度や引張強度が要求される性能に及ばず、実用に耐えるものではなかった。これらの中でも、1,4-ブタンジオールをグリコール成分とする脂肪族ポリエステルは、比較的強度があり、とくにコハク酸をジカルボン酸として用いた脂肪族ポリエステルは、融点も110～115℃と高く、特異的である。但し、数平均分子量が十分に高くない場合は、やや硬く、もろい傾向も認められ、フレキシビリティを付与する場合には、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸といったメチレン結合の多いジカルボン酸の併用が望ましい。従来、数平均分子量10,000以上の高分子量ポリエステルを製造するためには、例えばポリエチレンテレフタレートの場合では、テレフタル酸1モル当たり0.001～0.1モル%のアンチモン、亜鉛、チタン、鉛、マンガ、ン、ゲルマニウム、ジルコニウム等の重金属の有機、無機の化合物が、脱グリコール反応の触媒に用いられている。また、リチウム化合物を併用することも知られている。前記触媒の量は、一般にポリエチレンテレフタレート100重量部当りに換算すると、0.1～1重量部となり、これ以下の触媒量では高分子量ポリエステルを得ることが難しいとされていた。しかし、実用上、取扱い、またはゴミとして排出されるような場合、安全性の面からは、前記触媒は極力、少量で使うことが望まれる。本発明は、上記のような従来の課題を解決し、実用上十分な強度を有し且つ融点も高く、何よりも使用する触媒量を非常に少量とすることのできる脂肪族ポリエステルの製造方法を提供することを目的とする

ものである。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上記のような課題を解決することができた。すなわち本発明は、1,4-ブタンジオールと、50～100モル%のコハク酸および50～100モル%のアジピン酸、セバシン酸およびドデカン酸から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸とをエステル化し、次いで脱グリコール反応させて融点70℃以上且つ数平均分子量10,000以上の脂肪族ポリエステルを製造するに際して、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、触媒として0.0001～0.1重量部のチタン（オキシ）アセチルアセトネートを用いることを特徴とする、脂肪族ポリエステルの製造方法を提供するものである。

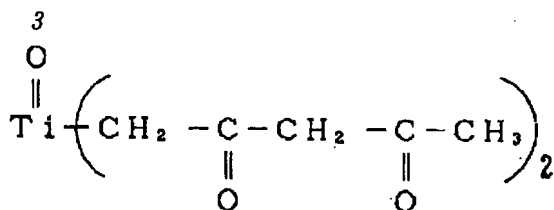
【0004】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。なお、特記しない限り、数平均分子量を単に分子量と表す。本発明者らは、1,4-ブタンジオールとコハク酸、並びに必要なに応じてアジピン酸、セバシン酸またはドデカン酸を併用して、分子量10,000以上の脂肪族ポリエステルを合成するに際して、極少量で有効な触媒について検討した結果、あるチタン系触媒が、生成ポリエステル100重量部に対して0.1重量部以下という少量でも有効であることを見出し、本発明を完成することができた。

【0005】1,4-ブタンジオールとコハク酸、並びに必要なに応じてアジピン酸、セバシン酸またはドデカン酸とからなる飽和ポリエステルの製造は、公知技術で行うことができる。この飽和ポリエステルの製造の際のエステル化反応および脱グリコール反応条件は、従来から用いられる適切な条件を設定することができ、とくに制限されない。1,4-ブタンジオールの使用量は、コハク酸またはコハク酸とアジピン酸、セバシン酸およびドデカン酸から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸との混合酸100モル%に対し、実質的に等モルであるが、一般にはエステル化中の溜出があることから、5～20モル%過剰に用いることが行われる。1,4-ブタンジオールと併用する酸は、コハク酸のみも使用することができる。これとは別に、コハク酸と、アジピン酸、セバシン酸およびドデカン酸から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸（酸無水物も含む）系の混合酸におけるそれぞれの成分の好適な混合割合は、通常、コハク酸が50モル%以上、好ましくは60モル%以上、アジピン酸等のジカルボン酸が50モル%以下、好ましくは40モル%以下がよい。コハク酸と併用する前記ジカルボン酸が50モル%を超えると、得られる飽和ポリエステルの融点が70℃以下となり、実用上好ましくない。

【0006】本発明に用いられる触媒は、構造式

【0007】

【化1】



【0008】で示されるチタン（オキシ）アセチルアセトネートである。この触媒の使用量は、1,4-ブタンジオールとコハク酸、並びに必要に応じてアジピン酸、セバシン酸またはドデカン酸とを反応させて得られた飽和ポリエステル100重量部に対し、0.0001～0.1重量部、好ましくは0.001重量部～0.05重量部がよい。使用量が0.0001重量部未満では、触媒の作用が弱くなり、目的とする分子量を得ることが困難となる。また、0.1重量部を超える使用量としても、その作用は大きく変わることがない。チタン化合物以外の触媒では、前記使用範囲内では高分子量ポリエステルを合成できるものは見出せなかった。上記のように製造した脂肪族ポリエステルは、実用上十分な強度およびフレキシビリティを有し、さらに融点も高いので各種用途に合わせて、各種の成形方法を利用できる。例えばこれを用いてフィルムを形成する場合は、公知のフィルム形成方法を利用でき、とくに制限されない。また、成形時に、その用途に応じて各種の成形助剤、例えばフィラー（無機、有機）、着色剤、補強材、ワックス類、熱可塑性ポリマー、オリゴマー等を併用することもできる。

【0009】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

実施例 1

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えた1l容セパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール250g、コハク酸290g、チタン（オキシ）アセチルアセトネート0.05g（約0.01phr）を仕込み、210～220℃、窒素気流中でエステル化して酸価を9.6とした後、最終的には0.5Torrまで減圧し、215～220℃で8時間脱グリコール反応を行い、分子量16,100の飽和ポリエステル（A）（Shodex GPC SYSTEM-11、昭和電工社製を用いたGPC分析の結果）が得られた。室温まで冷却すると、白色ワックス状の結晶となり、融点は113℃であった。これとは別に、チタン

（オキシ）アセチルアセトネートを使用しないで同一条件で反応させた場合は、得られた脂肪族ポリエステルの分子量は5,800であり、大きな差が認められた。

【0010】実施例 2

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えた1l容セパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール250g、コハク酸232g、アジピン酸58g、チタン（オキシ）アセチルアセトネート0.02g（約0.004phr）を仕込み、窒素気流中210～215℃でエステル化して酸価を6.7とした後、最終的には0.5Torrまで減圧し、210～215℃で12時間脱グリコールを行い、分子量16,900の飽和ポリエステル（B）が得られた。室温まで冷却すると、わずかに黄褐色を帯びた白色ワックス状となった。融点は約95℃であった。これとは別に、チタン（オキシ）アセチルアセトネートを使用しないで同一条件で反応させた場合は、得られた脂肪族ポリエステルの分子量は6,600であり、大きな差が認められた。

【0011】実施例 3

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えた2l容セパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール495g、コハク酸406g、ドデカン酸339g、チタン（オキシ）アセチルアセトネート0.025g（約0.002phr）を仕込み、窒素気流中210～215℃でエステル化して酸価を7.9とした後、最終的には0.5Torrまで減圧し、210～215℃で10時間脱グリコール反応を行った。得られた飽和ポリエステル（C）の分子量は15,900、融点は約80℃、室温まで冷却すると白色ワックス状となった。

【0012】

【発明の効果】本発明によって、実用上十分な強度を有し且つ融点も高く、さらに使用する触媒量を非常に少量とすることのできる脂肪族ポリエステルの製造方法が提供される。